

Centrale Physique et Chimie MP 2000 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sandrine Martins (École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris) et Sébastien Desreux (ENS Ulm); il a été relu par Sébastien Taillemite (École Supérieure de Chimie de Paris) et Valérie Bourrel (ENS Lyon).

L'épreuve se compose d'une partie de chimie et d'une partie de physique, chacune étant indépendante de l'autre.

La partie I étudie les propriétés atomiques de l'élément manganèse (I.A), les propriétés de ses oxydes (I.B), et enfin le fonctionnement de la pile Leclanché (I.C).

La partie II étudie le perçage laser par un faisceau gaussien, en considérant dans un premier temps les ondes planes et sphériques (II.A) qui servent d'approximation aux ondes gaussiennes (II.B), puis la cavité laser (II.C), et enfin la fusion d'un matériau solide sous l'effet d'un rayonnement laser (II.D). Il s'agit d'un grand classique.

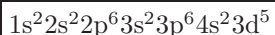
Indications

- I.A.3 Étudier les structures électroniques des ions.
- I.A.4 Comparer les structures électroniques des ions M^{2+} .
- I.B.2.b Vérifier la coexistence des espèces : il y a une dismutation et il faut considérer un autre couple que ceux suggérés. Utiliser la loi de Nernst et ne pas oublier de prendre en compte le nombre d'électrons échangés.
- I.C.2 Bien regarder les données pour savoir quels couples interviennent.
- II.A.1.b Utiliser la relation
- $$\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} = \vec{\text{grad}} \text{div} - \Delta$$
- II.A.2.a Injecter $\vec{\underline{E}}$ dans les équations de la question II.A.1.b.
- II.A.2.b Utiliser une équation de Maxwell en notation complexe.
- II.A.3 Pour $A(OP)$, penser à la conservation de la puissance émise sur une sphère.
- II.B.2 Utiliser les analogies avec les ondes sphériques.
- II.D.1.a La réponse est dans le changement de variable.
- II.D.1.b Effectuer le changement de variable et de fonction dans l'équation de diffusion thermique.
- II.D.2.a Faire un bilan d'énergie.

I. Du manganèse à la pile Leclanché

I.A. L'élément manganèse

I.A.1 Le numéro atomique du manganèse est 25 ; d'après la règle de Klechkowski, sa structure électronique fondamentale est donc



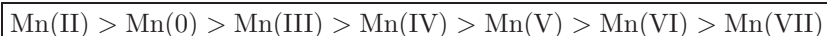
I.A.2 Le manganèse appartient à la quatrième période et son niveau 3d n'est que partiellement rempli : c'est donc un élément de la **première série de transition**.

I.A.3 Mn(-I), Mn(-II) et Mn(-III) sont très instables. Le manganèse peut se trouver aux degrés d'oxydation 0, I, II, III, IV, V, VI et VII. Pour étudier leur stabilité, on peut comparer les structures électroniques du manganèse dans les différents cas.

Degré d'oxydation	0	I	II	III
Structure [Ar]	$4s^2 3d^5$	$4s^1 3d^5$	$4s^0 3d^5$	$4s^0 3d^4$

Degré d'oxydation	IV	V	VI	VII
Structure [Ar]	$4s^0 3d^3$	$4s^0 3d^2$	$4s^0 3d^1$	$4s^0 3d^0$

A priori, les deux cas les plus stables sont Mn(0) et Mn(+II) car leur couche 4s est pleine ou vide, et 3d est à moitié pleine. Cependant, Mn(+II) est plus bas en énergie, donc plus stable. Pour les autres, ils sont d'autant plus stables que leur couche 3d est remplie. Finalement, on peut classer les éléments par ordre de stabilité croissant :



| L'expérience montre que Mn(0) est aussi stable que l'ion Mn(IV).

I.A.4 Globalement, **l'énergie de troisième ionisation augmente avec le numéro atomique** au sein d'une même période. En effet, d'après la règle de Koopmans, l'énergie d'ionisation est, en première approximation, l'opposée de l'énergie de l'orbitale atomique qu'occupait l'électron retiré. La charge effective Z^* augmente de gauche à droite au sein d'une même ligne, et l'énergie des électrons étant en $(Z^*/n)^2$, l'énergie d'ionisation augmente pareillement. Cependant, **un « accident » survient entre Mn et Fe**. En effet, si l'orbitale 3d est plus haute en énergie que la 4s quand on remplit les niveaux d'énergie selon la règle de Klechkowski, elle repasse en dessous de la 4s quand celle-ci est pleine, si bien qu'on arrache les électrons de la 4s avant ceux de la 3d.

M	Sc	Ti	V	Cr
électrons de valence de M^{2+}	$4s^1$	$4s^2$	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$
électron arraché	4s	4s	3d	3d

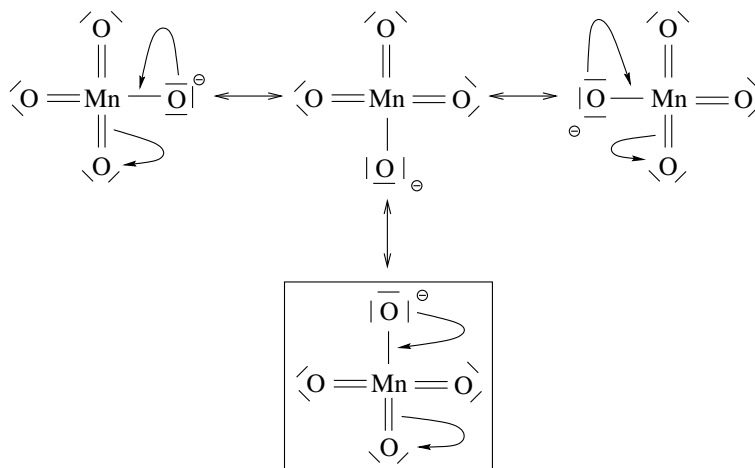
M	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
électrons de valence de M^{2+}	$4s^0 3d^5$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$
électron arraché	3d	4s	4s	3d	3d

L'anomalie vient du fait qu'une couche 3d à moitié pleine est très stable et qu'on arrache les électrons de plus haute énergie.

I.B Les oxanions manganate et permanganate

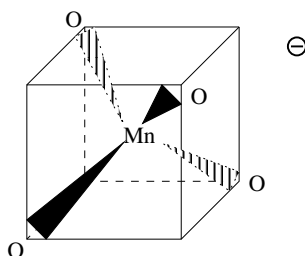
I.B.1.a

- L'ion permanganate possède $7 + 6 \times 4 + 1 = 32$ électrons, soit 16 doublets ; sa structure Lewis est donc



C'est une molécule du type AX_4 ; d'après la méthode VSEPR (*Valence Shell Electronic Pair Repulsion*), la répartition des doublets est tétraédrique : la molécule est donc **tétraédrique**.

Toutes les liaisons Mn–O ont la même longueur du fait de la délocalisation électronique des doublets par mésomérie.



- L'ion manganate possède $7 + 4 \times 6 + 2 = 33$ électrons de valence, soit 16 doublets et un électron célibataire (l'ion se dimérise en solution). Sa structure de Lewis est donc :